



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101899147 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 24

(21) 申请号 200910253078. 3

(22) 申请日 2009. 10. 16

(30) 优先权数据

102008051882. 4 2008. 10. 16 DE

(73) 专利权人 拜耳材料科技股份有限公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 K·洛伦茨 R·阿尔伯斯 F·奥托

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 段晓玲 孙秀武

(51) Int. Cl.

C08G 65/28(2006. 01)

C08G 18/48(2006. 01)

C08G 101/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101250260 A, 2008. 08. 27,

CN 101225173 A, 2008. 07. 23,

审查员 李凌云

权利要求书2页 说明书19页 附图3页

(54) 发明名称

聚醚酯多元醇的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种始自脂肪酸酯和具有多个 Zerewitinoff 活泼氢原子的起始化合物的制备聚醚酯多元醇的方法,及其在生产刚性或发泡聚氨酯材料中的用途。

1. 用于制备第一种聚醚酯多元醇的方法,包括:在至少一种胺(c)存在下以及在至少一种脂肪酸酯(d)存在下,将具有 Zerewitinoff 活泼氢原子的起始化合物(a)与至少一种环氧烷烃(b)反应,其中所述胺(c)选自叔胺和任选被取代的咪唑,其中(b)的计量加入基于将要计量加入的(b)的总量首先计量加入 10-70 重量%的量的(b),其后加入(d),其后再基于将要计量加入的(b)的总量,计量加入 30-90 重量%的量的(b),且其中在计量加入组分(b)之前,第二种聚醚酯多元醇(e)以基于组分(a)、(b)、(c)、(d)和(e)的总重量 3.0-20.0 重量%的量与组分(a)、(c)和任选的(d)混合。

2. 如权利要求1所述的用于制备第一种聚醚酯多元醇的方法,其中基于组分(a)、(b)、(c)、(d)和(e)的总重量,(e)以 5.0-15.0 重量%的量使用。

3. 如权利要求1所述的用于制备第一种聚醚酯多元醇的方法,其中(a)具有在 60°C -400°C的范围内的熔点,或在 60°C -400°C的温度范围内分解。

4. 如权利要求1所述的用于制备第一种聚醚酯多元醇的方法,其中(a)具有在 80°C -300°C的范围内的熔点,或在 80°C -300°C的温度范围内分解。

5. 如权利要求1所述的用于制备第一种聚醚酯多元醇的方法,其中(a)具有在 95°C -280°C的范围内的熔点,或在 95°C -280°C的温度范围内分解。

6. 如权利要求1所述的用于制备第一种聚醚酯多元醇的方法,其中(a)选自蔗糖,季戊四醇,山梨糖醇,三羟甲基丙烷,双酚 F,双酚 A,1,3,5-三羟基苯,二氨基甲苯的异构体,二氨基二苯基甲烷的异构体,含有羟甲基-基团的甲醛和酚、三聚氰胺或脲的缩聚产物,以及曼尼希碱。

7. 如权利要求1所述的用于制备第一种聚醚酯多元醇的方法,其中(b)选自环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷和氧化苯乙烯。

8. 如权利要求1所述的用于制备第一种聚醚酯多元醇的方法,其中(c)选自 N,N-二甲基苯胺、二甲基氨基乙醇、二甲基氨基丙醇、N-甲基二乙醇胺、三甲胺、N,N-二甲基环己胺、N-甲基吡咯烷、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、二氮杂双环[2,2,2]辛烷、1,4-二甲基哌嗪、N-甲基吗啉以及未取代的咪唑。

9. 如权利要求1所述的用于制备第一种聚醚酯多元醇的方法,其中(d)以棉籽油、花生油、椰子油、亚麻籽油、棕榈仁油、橄榄油、玉米油、棕榈油、蓖麻油、雷斯克勒油、菜籽油、大豆油、麻风籽油、向日葵油、鲱鱼油、沙丁鱼油或牛油的形式使用。

10. 如权利要求1所述的用于制备第一种聚醚酯多元醇的方法,其中(d)以基于月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、棕榈油酸、油酸、芥酸、亚油酸、亚麻酸、桐酸或花生四烯酸的脂肪酸酯的形式使用。

11. 如权利要求1所述的用于制备第一种聚醚酯多元醇的方法,其中(e)具有在 150-1150mgKOH 范围内的 OH 值。

12. 如权利要求1所述的用于制备第一种聚醚酯多元醇的方法,其中(e)具有在 200-1000mgKOH 范围内的 OH 值。

13. 如权利要求1所述的用于制备第一种聚醚酯多元醇的方法,其中所述的第二种聚醚酯多元醇(e)与所述的第一种聚醚酯多元醇相同。

14. 根据权利要求1所述方法制备的聚醚酯多元醇。

15. 根据权利要求14所述的聚醚酯多元醇,其特征在于:基于初始加入的组分(a)的

量,该聚醚酯多元醇中含有不超过 1.0 重量%的组分 (a)。

16. 固体或发泡聚氨酯材料,是由 (1) 通过权利要求 1 所述的方法获得的至少一种聚醚酯多元醇以及任选地进一步的异氰酸酯反应活性组分, (2) 至少一种有机聚异氰酸酯, (3) 任选地在至少一种发泡剂存在下, (4) 任选地在至少一种催化剂存在下, 以及 (5) 任选地在另外的添加剂存在下生产的。

聚醚酯多元醇的制备方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求于 2008 年 10 月 16 日提交的德国专利申请 No. 10 2008 051 882.4 的权利,并基于所有有用的目的,以引用的方式将其整体并入此处。

背景技术

[0003] 本发明涉及一种始自脂肪酸酯和具有多个 Zerewitinoff 活泼氢原子的起始化合物的制备聚醚酯多元醇的方法,及其在生产刚性或发泡聚氨酯材料中的用途。

[0004] 基于可再生原料的多元醇,例如,诸如脂肪酸甘油三酯、糖、山梨糖醇、甘油和脂肪酸醇二聚物,早已作为原料以各种方式用于聚氨酯基材料的生产。由于由可再生资源获得的产品对生态平衡具有积极的影响,同时,从中长期来看,基于石油化工的原料的可获得量将会降低,因此希望这样的化合物的使用在今后进一步增长。

[0005] 糖、甘油和山梨糖醇以及低聚或聚糖在聚氨酯化学中常用的其它聚醚或聚酯型多元醇中的低溶解度阻碍了其作为聚氨酯配制剂的多元醇组分的进一步应用。此外,由于含有大量的羟基,即使其使用量小,这些物质也能为多元醇组分引入非常高的 OH 值。

[0006] 根据 EP1923417A1 的教导,脂肪酸甘油三酯可由可再生资源大量获得,因而形成聚氨酯原料的有利基料。在用于生产刚性泡沫体的配制剂中,这类化合物以其能够强烈增加羟基发泡剂的溶解性而闻名。

[0007] 季戊四醇、糖和其它低聚和聚糖以及诸如甘露醇或山梨糖醇的糖醇通常具有高于聚醚酯多元醇制备的反应温度的熔点,或在达到熔点之前分解。根据 EP1923417A1 中的方法,将这些化合物与用于与环氧烷发生烷氧化的脂肪酸酯一起使用,在环氧烷添加阶段,起始化合物在反应混合物中溶解困难,反应难以开始。因而反应器的压力提高,很容易超过反应器的安全相关压力限值。为了保证反应进程的安全,因此环氧烷必须非常慢地或间断地计量加入加入反应混合物中。

[0008] 因而本发明的一个目的是提供一种能够保证计量加入的环氧烷被平稳吸收,并因而使其能够连续加入的制备聚醚酯多元醇的方法。特别地,这种方法适合于基于具有高于传统反应温度的熔点的起始化合物的聚醚酯多元醇制备方法,即具有高于 100℃ 的熔点,或基于在传统反应温度趋于分解的起始化合物的聚醚酯多元醇制备方法。

[0009] 环氧烷的连续计量加入应以不导致超过安全相关压力限值的方式执行。当然,在个案中,其主要通过设备相关的条件来控制,优选地,该方法通常在 1mbar 至 10bar 的压力范围内进行,特别优选 1mbar 至 4bar 的压力范围。

[0010] 本发明进一步的目的是在达到前述目的,同时,保持现有技术中已知的用于脂肪酸酯和环氧烷与起始化合物的普通反应的方法的有利特性。特别地,其能够确保将脂肪酸酯完全引入所形成的聚醚酯多元醇中。此外,根据本发明的方法制备的聚醚酯多元醇适于生产可获得快速脱模刚性泡沫体的刚性聚氨酯发泡配制剂。进而,可根据本发明的方法得到的聚醚酯多元醇能够改善该发泡配制剂对羟基发泡剂的吸收能力。

[0011] 本发明进一步的目的是提供一种制备聚醚酯多元醇的方法,在该方法中具有多个

Zerewitinoff 活泼氢原子的起始化合物能够尽可能地完全引入聚醚酯多元醇中,特别地, 99wt. % 以上的起始化合物引入聚醚酯多元醇中。

[0012] 本发明的具体实施方式

[0013] 本发明的一个具体实施方式为用于制备第一种聚醚酯多元醇的方法,其包括在至少一种选自叔胺和任选被取代的咪唑的胺 (c) 的存在下以及在至少一种脂肪酸酯 (d) 的存在下,使具有 Zerewitinoff 活泼氢原子的起始化合物 (a) 与至少一种环氧烷烃 (b) 反应,其中 (d) 在计量加入 (b) 之前、期间或之后加入,且在计量加入组分 (b) 之前,第二种聚醚酯多元醇 (e) 以基于组分 (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 的总重量 3.0-20.0 重量%的量与组分 (a)、(c) 和任选的 (d) 混合。

[0014] 本发明的另一个具体实施方式为上述方法,其中,基于组分 (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 的总重量, (e) 以 3.0-20.0 重量%的量使用。

[0015] 本发明的另一个具体实施方式为上述方法,基于组分 (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 的总重量,其中 (e) 以 5.0-15.0 重量%的量使用。

[0016] 本发明的另一个具体实施方式为上述方法,其中 (a) 具有在 60°C -400°C 的范围内的熔点或在 60°C -400°C 的温度范围内分解。

[0017] 本发明的另一个具体实施方式为上述方法,其中 (a) 具有在 80°C -300°C 的范围内的熔点或在 80°C -300°C 的温度范围内分解。

[0018] 本发明的另一个具体实施方式为上述方法,其中 (a) 具有在 95°C -280°C 的范围内的熔点或在 95°C -280°C 的温度范围内分解。

[0019] 本发明的另一个具体实施方式为在上述方法中,其中 (a) 选自蔗糖、季戊四醇、山梨糖醇、三羟甲基丙烷、双酚 F、双酚 A、1,3,5- 三羟基苯、二氨基甲苯异构体、二氨基二苯基甲烷异构体、含有羟甲基 - 基团的甲醛和酚、三聚氰胺或脲的缩聚产物、以及曼尼希碱 (mannich base)。

[0020] 本发明的另一个具体实施方式为上述方法,其中 (b) 选自环氧乙烷、环氧丙烷、1,2- 环氧丁烷、2,3- 环氧丁烷和氧化苯乙烯。

[0021] 本发明的另一个具体实施方式为上述方法,其中 (c) 选自 N, N- 二甲基苯胺、二甲基氨基乙醇、二甲基氨基丙醇、N- 甲基二乙醇胺、三甲胺、N, N- 二甲基环己胺、N- 甲基吡咯烷、N, N, N', N' - 四甲基乙二胺、二氮杂双环 [2,2,2] 辛烷、1,4- 二甲基哌嗪、N- 甲基吗啉、未取代的咪唑以及烷基取代的咪唑衍生物。

[0022] 本发明的另一个具体实施方式为上述方法,其中 (d) 以棉籽油、花生油、椰子油、亚麻籽油、棕榈仁油、橄榄油、玉米油、棕榈油、蓖麻油、雷斯可勒油 (lesquerella oil)、菜籽油、大豆油、麻风籽油、向日葵油、鲱鱼油、沙丁鱼油或牛油的形式使用。

[0023] 本发明的另一个具体实施方式为上述方法,其中 (d) 以基于月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、棕榈油酸、油酸、芥酸、亚油酸、亚麻酸、桐酸或花生四烯酸 (acharidonic acid) 的脂肪酸酯的形式使用。

[0024] 本发明的另一个具体实施方式为上述方法,其中 (b) 的计量加入和 (d) 的加入同时进行,或首先计量加入需计量加入的 (b) 的总量的 10-70 重量%的量的 (b),其后加入 (d),其后再计量加入需计量加入的 (b) 的总量的 30-90 重量%的量的 (b)。

[0025] 本发明的另一个具体实施方式为上述方法,其中 (e) 具有在 150-1150mgKOH 范围

内的 OH 值。

[0026] 本发明的另一个具体实施方式为上述方法,其中 (e) 具有在 200-1000mgKOH 范围内的 OH 值。

[0027] 本发明的另一个具体实施方式为上述方法,其中所述的第二种聚醚酯多元醇 (e) 与所述的第一种聚醚酯多元醇相同。

[0028] 本发明的再另一个具体实施方式为通过上述方法制备的聚醚酯多元醇。

[0029] 本发明的又另一个具体实施方式为一种固体或发泡聚氨酯材料,是由 (1) 通过权利要求 1 所述的方法获得的至少一种聚醚酯多元醇以及任选地进一步的异氰酸酯反应活性组分、(2) 至少一种有机聚异氰酸酯、(3) 任选地在至少一种发泡剂存在下、(4) 任选地在至少一种催化剂存在下以及 (5) 任选地在另外的添加剂存在下来生产的。

[0030] 发明描述

[0031] 以上提及的目的通过用于制备聚醚酯多元醇的方法而实现,其中包括在至少一种选自叔胺、未取代咪唑和取代的咪唑的胺 (c) 的存在下,以及在至少一种脂肪酸酯 (d) 的存在下,使具有 Zerewitinoff 活泼氢原子的起始化合物 (a) 与至少一种环氧烷烃 (b) 反应,其中 (d) 的加入在计量加入 (b) 之前、期间或之后进行,且在计量加入组分 (b) 之前,第二种聚醚酯多元醇 (e) 以基于组分 (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 的总重量 3.0-20.0 重量%的量与组分 (a)、(c) 和任选的 (d) 混合。

[0032] 当 (d) 的加入发生在 (b) 的计量加入之后时,总是在 (b) 的计量加入之前或期间加入一定重量的 (d)。

[0033] 组分 (d) 可以一份或多份加入,也就是说以 2、3、4 或更多份。

[0034] 组分 (e) 优选由根据本发明本身的方法获得的聚醚酯多元醇或根据 EP-A1923417 的方法获得的聚醚酯多元醇。

[0035] 根据本发明的方法允许环氧烷烃 (b) 的快速和连续加入,无需因为超过反应器的安全相关压力限值而打断环氧烷烃的计量加入。

[0036] 基于组分 (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 的总量,聚醚酯多元醇 (e) 优选以 3.0-20.0 重量%的量,特别优选以 5.0-15.0 重量%的量使用。

[0037] 起始化合物 (a) 与聚醚酯多元醇 (e) 的比例优选在 1.0-5.0 的范围内,特别优选在 2.0-5.0 的范围内。

[0038] 起始化合物 (a) 优选具有在 60°C -400°C 的范围内,特别优选在 80°C -300°C 的范围内,最特别优选在 95°C -280°C 的范围内的熔点,或这些化合物在那些温度范围内分解。

[0039] 组分 (a) 优选选自蔗糖、季戊四醇、山梨糖醇、三羟甲基丙烷、双酚 F、双酚 A、1,3,5- 三羟基苯、二氨基甲苯异构体、二氨基二苯基甲烷异构体、含有羟甲基 - 基团的甲醛和酚或三聚氰胺或脲的缩聚产物,以及曼尼希碱。也可能使用基于氢化淀粉水解产物的高官能度起始化合物。这样的化合物在诸如 EP-A 1525 244 中进行了描述。组分 (a) 也能以上述化合物的混合物的形式使用。特别优选的为山梨糖醇和蔗糖或那些化合物的混合物用作组分 (a)。

[0040] 起始化合物 (a) 优选具有在 2-35 范围内,特别优选在 2-8 范围内的官能度。

[0041] 基于组分 (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 的总量,起始化合物 (a) 优选以在 5-60 重量%的范围内,特别优选在 10-50 重量%的范围内使用。

[0042] 当然,也可能使用含有 Zerewitinoff 活泼氢原子的更易可熔或液态化合物作为共同起始物,也就是说除组分 (a) 之外,还存在这些化合物。其例子为丙二醇、乙二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,2- 丁二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇、己二醇、戊二醇、3- 甲基 -1,5- 戊二醇、1,12- 十二烷二醇、甘油、三乙醇胺、氢醌、邻苯二酚和间苯二酚。除了在苯胺与甲醛形成二氨基二苯甲烷的缩合反应中形成的高核产品,进一步含氨基 - 基团的起始或共同起始化合物的例子为氨、乙醇胺、二乙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺、乙二胺、己二胺、苯胺、甲苯胺异构体,以及在苯胺与甲醛的用以提供二氨基二苯基甲烷的缩聚反应中形成的更高核产物 (higher-nuclear product)。此外,环羧酸酐和多元醇的开环产物也能用作起始或共同起始化合物。例子为一方面是邻苯二甲酸酐、丁二酸酐、马来酸酐,另一方面是乙二醇、二乙二醇、1,2- 丁二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇、己二醇、戊二醇、3- 甲基 -1,5- 戊二醇、1,12- 十二烷二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇或山梨糖醇的开环产物。该起始或共同起始化合物能以任意的混合物在根据本发明的方法中使用。

[0043] 键连在 N、O 或 S 上的氢称为 Zerewitinoff 活泼氢 (有时也仅为“活性氢”),根据 Zerewitinoff 发现的方法,当其与甲基碘化镁反应时产生甲烷。具有 Zerewitinoff 活泼氢的化合物的典型例子为含有作为官能团的羧基、羟基、氨基、亚氨基或硫醇基的化合物。

[0044] 组分 (b) 优选选自环氧乙烷、环氧丙烷、1,2- 环氧丁烷、2,3- 环氧丁烷和氧化苯乙烯。组分 (b) 特别优选环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丙烷与环氧乙烷的混合物。组分 (b) 最特别优选环氧丙烷。该环氧烷烃 (b) 能独立地、以混合物形式或顺序地加入反应混合物中。如果环氧烷烃顺序地计量加入,制备得到含有具有嵌段结构的聚醚链的聚醚酯多元醇。具有环氧乙烷嵌段的产物的特征在于,例如更高浓度的主要 (primary) 端基,其赋予体系更高的对异氰酸酯的反应性。使用的该环氧烷烃 (b) 基于所要得到的封端产物,即所要生产的聚氨酯材料的所需性能的考虑进行选择。

[0045] 基于组分 (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 的总量,该环氧烷烃 (b) 优选以 5-85 重量% 的量,特别优选以 15-75 重量% 的量使用。

[0046] 可用作组分 (c) 的胺的全面综述已被 M. Ionescu 等人在“Advances in Urethanes Science and Technology”,1998,14, p. 151-218 中给出。组分 (c) 优选选自 N, N- 二甲基苯胺、二甲基氨基乙醇、二甲基氨基丙醇、N- 甲基二乙醇胺、三甲胺、三乙胺、N, N- 二甲基环己胺、N- 甲基吡咯烷、N, N, N', N' - 四甲基乙二胺、二氮杂双环 [2,2,2] 辛烷、1,4- 二甲基哌嗪、N- 甲基吗啉、未取代的咪唑以及烷基取代的咪唑衍生物。组分 (c) 特别优选未取代的咪唑。基于组分 (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 的总量,组分 (c) 以 200ppm-10,000ppm 的浓度,特别优选 200ppm-5000ppm 的浓度使用。

[0047] 在根据本发明的方法中优选不使用碱金属氢氧化物、碱金属氢化物、碱金属羧酸盐或碱土氢氧化物作为催化剂。在根据本发明的方法中,优选仅使用选自叔胺、未取代的咪唑和取代的咪唑的胺基催化剂。

[0048] 在本发明的范围内,表述“脂肪酸酯”表示脂肪酸甘油酯,特别是脂肪酸三甘油酯和 / 或基于单 - 或多 - 官能团醇的脂肪酸酯。上述脂肪酸酯的该脂肪酸基能够依次负载羟基,例如,如在蓖麻油的情况下。同样可以使用脂肪酸基被引入的羟基基团改性的脂肪酸酯。这些脂肪酸基能够通过例如双键环氧化及其后续的在亲核试剂辅助下的环氧乙烷开环,或通过氢形成和氢化反应的反应次序而得到。氧同样常在更高温度下使用以在不饱和

脂肪酸酯中引入羟基。

[0049] 任何现有技术中已知的三甘油酯均可用在根据本发明的方法中。可能提及的例子包括棉籽油、花生油、椰子油、亚麻籽油、棕榈仁油、橄榄油、玉米油、棕榈油、麻风籽油、蓖麻油、雷斯可勒油、菜籽油、大豆油、向日葵油、鲱鱼油、沙丁鱼油和牛油。当然，其它单-或多官能团醇的脂肪酸酯，以及具有少于三个脂肪酸/每个甘油分子的脂肪酸甘油酯，也能用于根据本发明的方法中。该脂肪酸（三）甘油酯和其它单-或多官能团醇的脂肪酸酯可以以混合物形式使用。

[0050] 在根据本发明的方法中，脂肪酸三甘油酯或在脂肪酸酯中不具有羟基的脂肪酸酯，例如，诸如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、棕榈油酸、油酸、芥酸、亚油酸、亚麻酸、桐酸或花生四烯酸的酯或三甘油酯或其混合物作为组分（d），可优选转换为所需的聚醚酯多元醇。

[0051] 菜籽油、大豆油或麻风籽油用作组分（d）是特别优选的。

[0052] 基于组分（a）、（b）、（c）、（d）和（e）的总量，在根据本发明的方法中使用的组分（d）优选使用量为 5-80 重量%的量，特别优选使用量为 20-60 重量%。

[0053] 聚醚酯多元醇（e）优选具有在 150-1150mg KOH 范围内，特别优选在 200-1000mg KOH 范围内的 OH 值。

[0054] 该聚醚酯多元醇（e）优选具有与根据本发明的方法制备的聚醚酯多元醇相同的物理性能，也就是说相同的粘度和相同的 OH 值。

[0055] 还优选该聚醚酯多元醇组分（e）为可根据本发明的方法获得的聚醚酯多元醇。

[0056] 基于初始加入的组分（a）的总量，在根据本发明的方法制备的聚醚酯多元醇中可能有达到 1.0 重量%的组分（a）保持未反应。

[0057] 在优选实施方式中，组分（b）的计量加入和组分（d）的加入同时进行。

[0058] 在进一步优选的实施方式中，首先，基于将要计量加入的组分（b）的总量，计量加入 10-70 重量%的量的组分（b），其后加入组分（d），其后再基于将要计量加入的组分（b）的总量，计量加入 30-90 重量%的量的组分（b）。

[0059] 在优选实施方式中，根据本发明的方法如下进行：将组分（a）、（c）和（e）引入反应器中，并且在惰性气氛中与环氧烷烃（b）在 80-170℃的范围内，优选 100-130℃的范围内温度下反应，将环氧烷烃（b）连续计量加入反应器中。然后，在惰性气氛中，在 80-170℃的范围内，特别优选 100-130℃的范围内温度下，加入组分（d）和进一步计量加入环氧烷烃（b）。当然，在环氧烷烃的加料阶段（dosing phase），反应温度可在提到的范围内变动。为了达到针对高的环氧化物转化率和低的副产物形成的最优化，对于加入分子量相对低的环氧化物采用高温，对于较高的分子量采用较低的温度，而后续的反应步骤可以再在较高的温度下进行。同样的可以在低的反应温度下初始烷氧基化敏感起始化合物诸如蔗糖的，并且当已经得到足够转化程度的起始物时转换到更高的温度。放热环氧烷烃的加成反应的温度通过冷却的方式保持在目标水平。根据用于运行放热反应的聚合反应的反应器的设计的现有技术的情况（参见例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. B4, pp 167ff, 5th ed. 1992），这样的冷却通常通过反应器壁（例如双层壁套筒、半蛇管等）以及位于反应器内部或在循环回路外部的进一步热交换表面，诸如冷却管，冷却束，板-、管束-或混合-热交换器，。这些应设计使得从计量加入的刚开始可提供有效的冷却。

[0060] 一般地,通过设计和应用商业上可获得的搅拌装置,以在所有反应阶段使反应器内容物良好地混合。特别地,单-或多-级搅拌器或在整个填充高度上具有加强作用的搅拌器(参见例如 Handbuch Apparate ;Vulkan-Verlag Esssen,1st ed. (1990), pp.188-208)是适合的。这里,基于所有的反应器内容物,一般在 0.2-5W/l 的范围内的平均容积比混合能输入,具有与搅拌装置邻近区域的相应地较高水平的比混合能输入特定的相关性,并且可应用在较低的液位。根据现有技术,为了能够达到最优搅拌作用,该反应器可装配有挡板(baffle)(例如平板或管状挡板)和冷却管(或冷却束)的组合,其也能够延伸穿过反应器底部。混合装置的混合能还能根据反应器内的液位变动,以在反应的关键阶段提供特别高的能量输入。例如,在使用蔗糖作为起始物时,特别强烈地混合包括可在反应的初始阶段存在的固体组分的分散体可以是有利的。进而,适合的搅拌装置的合适选择需要保证液体反应混合物中的固体起始物的充分分散效果。这里,混合元件在与反应器底部相近的距离上操作,以及混合装置非常适于液体-固体悬浮液是优选应用的。此外,搅拌器的几何形状应有助于最小化在例如计量加入和后续反应阶段之后的残余环氧烷烃去除期间反应产物的发泡倾向。在这样的情况下,提供液体表面的连续混合的搅拌装置显示了其是适合的。依赖于其周长,搅拌器轴可由底部轴承和额外可应用的边支撑轴承支撑。该轴可由顶部或底部(具有该轴的中心或偏心位置)驱动。

[0061] 作为一种替代方式,当然也可能单独通过安装有热交换器的循环回路或除搅拌器之外运行作为额外混合元件的循环回路,由此使反应器内容物在需要时再循环(典型地每小时 1-50 次),以达到所要求的混合。

[0062] 一种/多种环氧烷烃(b)的连续计量加入在两个阶段均通过这样的方式进行,使得不超过安全相关压力限值。当然,在个别情况下,其通过现行的设备相关的条件来控制,该方法一般优选在 1mbar 至 10bar 的压力范围内进行,1mbar 至 4bar 的压力范围是特别优选的。

[0063] 尤其是加料含有环氧乙烷的环氧烷烃混合物或纯环氧乙烷时,必须注意在反应起始阶段和连续加料阶段保持反应器内部足够的惰性气体分压。适合的惰性气体为例如惰性气体或氮气。环氧烷烃可通过不同的方式加料进入反应器中:投料进入反应器内部气相中或直接进入液相中,例如通过浸入管或通过安装在接近反应器底部的混合良好的区域的喷雾环。在需要计量加入环氧烷烃的混合物的情况下,可单独地加料分别的环氧烷烃或作为预混物加料。预混合环氧烷烃能够例如通过位于联合加料线(“在线混合”)中的混合单元实现。环氧烷烃作为预混物计量加入或单独地计量加入循环回路的压力侧也被证明是有利的。在这些情况下,为了达到与反应介质的良好混合,在环氧烷烃/反应介质流中引入高剪切混合单元被证明是有利的。

[0064] 当组分(b)的计量加入完成时,随后进行后续反应,当反应容器中观察不到进一步的压力下降时即达到其终点。如果必要,残留的痕量环氧烷烃可在其后通过真空步骤、惰性气体气提步骤或蒸汽气提步骤的方式除去。

[0065] 一般的,各种各样的反应器类型适合于本发明的方法。通常,使用具有 1:1-10:1 的高度直径比的柱状容器。反应器底部几何形状可为例如球形、圆锥形、平板形或椭圆形。

[0066] 基于酚衍生物和/或胺的抗氧化剂可添加到通过根据本发明的方法得到的聚醚

酯多元醇中。

[0067] 可根据本发明的方法得到的聚醚酯多元醇可用作生产固体或发泡聚氨酯材料以及聚氨酯弹性体的起始组分。该聚氨酯材料和弹性体也能含有异氰酸酯、脲基甲酸酯和缩二脲结构单元。

[0068] 对于这些材料的生产：

[0069] 1. 根据本发明的聚醚酯多元醇任选地与进一步的异氰酸酯反应活性组分混合，并与

[0070] 2. 有机聚异氰酸酯，

[0071] 3. 任选地在发泡剂存在下，

[0072] 4. 在催化剂存在下，

[0073] 5. 任选地在例如诸如孔稳定剂 (cell stabiliser) 的其他添加剂存在下反应。

[0074] 具有 6-1870mg KOH/g 的 OH 值或 NH 值的聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚碳酸酯多元醇、聚酯碳酸酯多元醇、聚醚酯碳酸酯多元醇和 / 或低分子量增链剂和 / 或交联剂可任选地与根据本发明的聚醚酯多元醇混合作为进一步的异氰酸酯反应活性组分。

[0075] 适合于该目的的聚醚多元醇可通过，例如，在作为催化剂的碱金属氢氧化物或碱金属醇化物的存在下阴离子聚合环氧烷烃并加入至少一种含有 2-8 个键合于其上 Zerewitinoff 活泼氢原子的起始分子得到，或者在路易斯酸诸如五氯化锑或氟化硼醚配合物的存在下阳离子聚合环氧烷烃得到。当然，适合的催化剂也可以为那些双金属氰化物络合物类型，如在 US-A 3404109、US-A 3829505、US-A 3941849、US-A 5158922、US-A 5470813、EP-A 700949、EP-A 743093、EP A761708、W097/40086、W098/16310 和 W000/47649 中所述的。适合的环氧烷烃和适合的起始化合物已在前面的段落中进行了描述。此外需要提及的是，四氢呋喃作为路易斯酸可聚合环醚和水作为起始分子。该聚醚多元醇，优选聚环氧丙烷-聚环氧乙烷多元醇，优选具有 200 到 8000Da 的数均摩尔质量。合适的聚醚多元醇也可以为聚合物改性的聚醚多元醇，优选接枝聚醚多元醇，尤其是基于苯乙烯和 / 或丙烯腈的那些，它们可以通过丙烯腈、苯乙烯或优选苯乙烯和丙烯腈的混合物原位聚合制备，该混合物的重量比为例如 90 : 10-10 : 90，优选 70 : 30-30 : 70，其在上述聚醚多元醇中是有利的，以及聚醚多元醇分散体，其含有作为分散相，通常含量为 1-50 重量%，优选 2-25 重量%的含无机填料、聚脲、聚酰胺、键合其上的叔氨基和 / 或三聚氰胺的聚氨酯。

[0076] 合适的聚酯多元醇可以由，例如，具有 2-12 个碳原子的有机二羧酸和具有 2-12 个碳原子、优选 2-6 个碳原子的多元醇，优选二醇制备。合适的二羧酸为，例如丁二酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、十二烷二羧酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。二羧酸可以单独使用或以彼此的混合物形式使用。作为游离二羧酸的替代物，还可以使用相应的二羧酸衍生物，如具有 1-4 个碳原子的醇的二羧酸单-和 / 或二酯，或二羧酸酐。优选使用丁二酸、戊二酸和己二酸以例如 20-35/40-60/20-36 重量份的比例的二羧酸混合物，尤其优选使用己二酸。二-和多元醇的例子为乙二醇、二乙二醇、1,2-和 1,3-丙二醇、二丙二醇、甲基 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基 1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、甘油、三羟甲基丙烷和季戊四醇。优选使用 1,2-乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、甘油、三羟甲基丙烷

或至少两种上述多元醇的混合物,尤其是乙二醇、1,4-丁二醇和1,6-己二醇、甘油和/或三羟甲基丙烷的混合物。也可以使用由诸如 ϵ -己内酯的内酯、或羟基羧酸诸如羟基己酸和羟基乙酸的聚酯多元醇。

[0077] 为了制备该聚酯多元醇,可以在没有催化剂或在酯化催化剂存在的条件下,有利地在惰性气氛诸如氮气、氦气或氩气中,还在150-300℃,优选180-230℃温度下的熔体中,以及任选地在减压条件下,缩聚有机的、芳族或脂族多羧酸和/或多羧酸衍生物与多元醇,直到达到想要的酸值和OH值。该酸值有利地小于10,优选小于2.5。

[0078] 根据一个优选的制备方法,该酯化混合物在上述的温度下,在正常压力下和然后在小于500毫巴优选1-150毫巴的压力下缩聚,到酸值达到80-30,优选40-30。合适的酯化催化剂为,例如金属、金属氧化物或金属盐形式的铁、镉、钴、铅、锌、铋、镁、钛和锡催化剂。然而,为了通过共沸蒸馏除去冷凝水,芳族或脂族羧酸与多元醇的缩聚还可以在稀释剂和/或共沸剂,如苯、甲苯、二甲苯或氯苯存在下在液相中进行。

[0079] 可以选择二羧酸(衍生物)和多元醇的比例以获得所需的OH值、官能度和粘度,且醇官能度的选择可以由本领域技术人员通过简单方法测定。

[0080] 合适的聚碳酸酯多元醇是本身已知类型的那些,它们可以通过例如二醇,诸如1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、低聚四亚甲基二醇和/或低聚己二醇,与二芳基碳酸酯和/或二烷基碳酸酯,诸如碳酸二苯基酯、碳酸二甲基酯以及 α - ω -二氯甲酸酯或光气反应制得。

[0081] 低分子量双官能团增链剂和/或低分子量,优选三-或四官能交联剂可以加入到根据本发明待使用的聚醚酯多元醇中,以改进PUR材料的机械性能,尤其是硬度。合适的增链剂,例如链烷二醇、二亚烷基二醇和聚亚烷基多元醇,以及交联剂,例如具有3-4官能度的3-或4-羟醇和低聚聚亚烷基多元醇,通常具有<800,优选18-400,尤其是60-300Da的分子量。增链剂优选使用具有2-12个碳原子的链烷二醇,例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇和尤其是1,4-丁二醇,以及具有4-8个碳原子的二亚烷基二醇,例如二乙二醇和二丙二醇,和聚亚氧烷基乙二醇。通常具有不超过12个碳原子的支链和/或不饱和链烷二醇,例如1,2-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-丁烯-1,4-二醇和2-丁炔-1,4-二醇,对苯二甲酸与具有2-4个碳原子的二醇的二酯诸如对苯二甲酸双乙二醇酯或对苯二甲酸双-1,4-丁二醇酯,和氢醌或间苯二酚的羟基亚烷基醚诸如1,4-二-(β -羟乙基)-氢醌或1,3-(β -羟乙基)-间苯二酚,也是合适的。也可以使用具有2-12个碳原子的烷醇胺诸如乙醇胺、2-氨基丙醇和3-氨基-2,2-二甲基丙醇,N-烷基二烷醇胺诸如N-甲基-和N-乙基-二乙醇胺,具有2-15个碳原子的(环)脂族二胺诸如1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺和1,6-己二胺、异佛尔酮二胺、1,4-环己二胺和4,4'-二氨基二环己基甲烷,N-烷基-、N,N'-二烷基-取代的和芳族二胺,它们还可以在芳基上被烷基取代,所述烷基在N-烷基中具有1-20个、优选1-4个碳原子,如N,N'-二乙基-、N,N'-二-仲-戊基-、N,N'-二-仲-己基-、N,N'-二-仲-癸基和N,N'-二环己基-、对-或间苯二胺、N,N'-二甲基-、N,N'-二乙基-、N,N'-二异丙基-、N,N'-二-仲-丁基-、N,N'-二环己基-4,4'-二氨基-二苯基甲烷、N,N'-二-仲-丁基联苯胺、亚甲基-双(4-氨基-3-苯甲酸甲酯)、2,4-氯-4,4'-二氨基-二苯基甲烷、2,

4- 和 2,6- 甲苯二氨,。合适的交联剂为,例如甘油、三羟甲基丙烷或季戊四醇。

[0082] 还可以使用不同的增链剂和不同交联剂相互之间的混合物,以及增链剂和交联剂之间的混合物。

[0083] 如例如 W. Siefken 在 Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, 75-136 页所述,合适的有机多异氰酸酯为环脂族、芳脂族、芳族和杂环多异氰酸酯,例如式 $Q(NCO)_n$ 所代表的那些,其中 $n = 2-4$, 优选 2, 和 Q 表示具有 2-18 个碳原子, 优选 6-10 个碳原子的脂族烃基, 具有 4-15 个碳原子, 优选 5-10 个碳原子的环脂族烃基, 具有 6-15 个碳原子, 优选 6-13 个碳原子的芳族烃基, 或者具有 8-15 个碳原子, 优选 8-13 个碳原子的芳脂族烃基。合适的是, 例如亚乙基二异氰酸酯、1,4- 四亚甲基二异氰酸酯、1,6- 六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、1,12- 十二烷-二异氰酸酯、环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,3-和-1,4-二异氰酸酯以及这些异构体的任意混合物、1- 异氰酸根合-3,3,5- 三甲基-5- 异氰酸根合甲基- 环己烷 (DE-B 1202 785, US-A 3 401 190)、2,4- 和 2,6- 六氢甲苯基二异氰酸酯以及这些异构体的任意混合物、六氢-1,3-和-1,4- 亚苯基二异氰酸酯、全氢-2,4'-和-4,4'- 二苯基- 甲烷二异氰酸酯、1,3-和 1,4- 亚苯基- 二异氰酸酯 (DE-A 196 27 907)、1,4- 杜烯二异氰酸酯 (DDI)、4,4'- 二苯乙烯二异氰酸酯 (DE-A 196 28 145)、3,3'- 二甲基-4,4'- 亚联苯基二异氰酸酯 (DIBDI) (DE-A 195 09 819)、2,4- 和 2,6- 甲苯基- 二异氰酸酯 (TDI) 和这些异构体的任意所需混合物、二苯基甲烷-2,4'- 二异氰酸酯和 / 或二苯基甲烷-4,4'- 二异氰酸酯 (MDI) 或亚萘基-1,5- 二异氰酸酯 (NDI)。

[0084] 根据本发明还合适的例子是:如由苯胺- 甲醛缩合和随后光气化得到的和在例如 GB-A 874 430 和 GB-A 848 671 中所描述的,三苯基甲烷-4,4',4"- 三异氰酸酯、聚苯基- 聚亚甲基聚异氰酸酯;根据 US-A 3 454 606 的间- 和对- 异氰酸根合苯基磺酰基异氰酸酯,如 US-A 3 277 138 中所描述的全氯化芳基聚异氰酸酯;如 US-A 3 152 162、DE-A 25 04 400、25 37 685 和 25 52 350 中所描述的含碳化二亚胺基 (carbodiimide) 的聚异氰酸酯;根据 US-A 3 492 301 的降莰烷二异氰酸酯;如 GB-A 994 890、BE-B 761 626 和 NL-A 7 102 524 中所描述的含脲基甲酸酯基的聚异氰酸酯;如 US-A3 001 9731, DE C 10 22 789、12 22 067 和 1 027394 以及 DE-A1 929 034 和 2 004 048 中所描述的含异氰脲酸酯基的聚异氰酸酯;如 BE-B 752 261 或 US-A3 394 164 和 3 644 457 中所描述的含氨基甲酸乙酯基的聚异氰酸酯;根据 DE-C1 230 778 的含酰化脲基的聚异氰酸酯;如 US-A3 124605、3 201 372 和 3 124 605 以及 GB-B 889 050 中所描述的含缩二脲基的聚异氰酸酯;如 US-A3 654 106 中所描述的由调聚反应制得的聚异氰酸酯;如 GB-B 965474 和 1 072 956、US-A3 567 763 以及 DE-C 12 31 688 中所描述的含酯基的聚异氰酸酯;根据 DE-C1 072 385, 由上述异氰酸酯与缩醛的反应产物;和根据 US-A3 455 883 的含有聚合脂肪酸酯的聚异氰酸酯。

[0085] 还可以使用在商业异氰酸酯制备中形成的含有异氰酸酯基的蒸馏残余物,任选地溶于一种或多种上述聚异氰酸酯中。还可以进一步使用上述聚异氰酸酯的任意混合物。

[0086] 优选使用商业上易得到的聚异氰酸酯,例如 2,4- 和 2,6- 甲苯基- 二异氰酸酯和这些异构体 (“TDI”) 的任意混合物,如由苯胺- 甲醛缩合随后光气化得到的,聚苯基- 聚亚甲基多异氰酸酯 (“粗 MDI”), 和含有碳化二亚胺基基团、氨基甲酸乙酯基、脲基甲酸酯基、异氰脲酸酯基、脲基或缩二脲基的聚异氰酸酯 (“改性聚异氰酸酯”), 尤其那些衍生自 2,4- 和 / 或 2,6- 甲苯基二异氰酸酯或 4,4'- 和 / 或 2,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯的改性

多异氰酸酯。亚萘基-1,5-二异氰酸酯和提及的聚异氰酸酯的混合物也非常适合。

[0087] 还可以使用含有异氰酸酯基的预聚物,该预聚物是可通过将部分或全部的量的根据本发明使用的聚醚酯多元醇和/或部分或全部的量的与根据本发明使用的聚醚酯多元醇混合的上述异氰酸酯反应活性组分,与自TDI、MDI、DIBDI、NDI和DDI的至少一种芳族二-或多异氰酸酯,优选4,4'-MDI和/或2,4-TDI和/或1,5-NDI反应获得的,以提供含有氨基甲酸乙酯基,优选含有氨基甲酸乙酯基和异氰酸酯基的加聚产物。这种加聚产物具有0.05-40.0重量%的NCO含量。根据一个优选使用的具体实施方式,该含有异氰酸酯基的预聚物是通过仅将由较高分子量的多羟基化合物,即根据本发明使用的聚醚酯多元醇和/或聚醚多元醇、聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇,与聚异氰酸酯,优选4,4'-MDI、2,4-TDI和/或1,5-NDI,反应制得。

[0088] 该含有异氰酸酯基的预聚物可以在催化剂的存在下制得。然而,也可以在没有催化剂的存在下制备该含有异氰酸酯基的预聚物,并将催化剂添加到用于制备PUR材料的反应混合物中。

[0089] 可以任选地使用水作为发泡剂,水与有机多异氰酸酯或与包含异氰酸酯基的预聚物原位反应形成二氧化碳和氨基,其依次进一步与额外的异氰酸酯基反应形成脲基,从而在这里作为增链剂。基于组分1、4和5的重量,如果向聚氨酯配制剂中添加水来获得想要的密度,其用量通常为0.001到6.0重量%。

[0090] 替代水,或者优选与水结合,还可以使用气体作为发泡剂或易挥发无机或有机物质作为物理发泡剂,该易挥发无机或有机物质会在放热的加聚反应的影响下挥发,并有利地具有在常压下在-40℃~120℃,优选10~90℃的沸点。可用作有机发泡剂的为,例如,丙酮,乙酸乙酯,乙酸甲酯,卤素取代链烷烃诸如二氯甲烷、氯仿、亚乙基二氯、偏二氯乙烯、一氟三氯甲烷、氯二氟甲烷、二氯二氟甲烷和如R 134a、R 245fa和R 365mfc的HFCs,和未取代的烷烃诸如丁烷、正戊烷、异戊烷、环戊烷、己烷、庚烷或二乙醚。这些发泡剂也可以以混合物的形式使用。合适的无机发泡剂为,例如空气、CO₂或N₂O。还可以通过添加能够在高于室温的温度下分解释放诸如氮气和/或二氧化碳的气体的化合物来实现发泡作用,例如,偶氮化合物诸如偶氮二甲酰胺或偶氮异丁腈,或者盐诸如碳酸氢铵、氨基甲酸铵或有机羧酸的铵盐比如丙二酸、硼酸、甲酸或乙酸的单铵盐。发泡剂的进一步的例子、发泡剂使用的详细说明和发泡剂选择标准,都描述于R. Vieweg, A. H.  chtlen(eds.): "Kunststoff-Handbuch" 卷 VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, p. 108f, 453ff 和 507-510 以及 D. Randall, S. Lee(eds.): "The Polyurethanes Book", John Wiley&Sons, Ltd., London 2002, p. 127-136, p. 232-233 和 p. 261。

[0091] 固体发泡剂、低沸点液体或气体,其每种都可以单独或以混合物的形式使用,例如可以是液体或气体混合物,或者是气液混合物,其用量取决于想要得到的PUR材料的密度和水的用量。通过实验可以很容易确定所需的量。在各种情况下基于构成组分1和2的重量,固体的用量为0.5-35重量份、优选2-15重量份,液体的用量为1-30重量份、优选3-18重量份,和/或气体的用量为0.01-80重量份、优选10-35重量份时,通常能获得令人满意的结果。气体诸如空气、二氧化碳、氮气和/或氦气的充入,可以通过配制剂组分1、4和5进行,或通过聚异氰酸酯2进行,或者一方面通过1、4、5和另一方面通过2进行。

[0092] 本领域技术人员已知的胺催化剂可以用作组分4,例如,叔胺,如三乙胺,三丁胺,

N-甲基-吗啉, N-乙基-吗啉, N, N, N', N'-四甲基-乙二胺, 五甲基-二亚乙基-三胺和高级同系物 (DE-OS 26 24 527 和 26 24 528), 1,4-二氮杂-双环 (2,2,2)-辛烷, N-甲基-N'-二甲基氨基乙基-哌嗪, 双-(二甲基氨基烷基)-哌嗪 (DE-A 26 36787), N, N-二甲基苄基胺, N, N-二甲基环己胺, N, N-二乙基苄基胺, 双-(N, N-二乙基氨基乙基)己二酸酯, N, N, N', N'-四甲基-1,3-丁二胺, N, N-二甲基-β-苯基-乙基-胺, 双-(二甲基氨基丙基)-脲, 1,2-二甲基咪唑, 2-甲基咪唑, 单环和二环脌 (DE-A 17 20 633), 双-(二烷基氨基)-烷基醚 (US-A3 330 782, DE-B 10 30 558, DE-A 18 04 361 和 26 18 280) 以及根据 DE-A25 23 633 和 27 32 292 的含有酰胺基 (优选甲酰胺基) 的叔胺。本身已知的为仲胺的曼尼希碱, 例如二甲胺, 和醛优选甲醛, 或酮诸如丙酮、甲基乙基酮或环己酮, 和酚诸如苯酚或烷基取代的酚, 也是合适的催化剂。作为催化剂的含有对异氰酸酯基的活性的氢原子的叔胺为, 例如三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基-二乙醇胺、N-乙基-二乙醇胺、N, N-二甲基-乙醇胺、它们与环氧烷烃诸如环氧丙烷和 / 或环氧乙烷的反应产物, 以及根据 DE-A 27 32 292 的仲-叔胺。如 US-A 3 620 984 中所描述的具有碳-硅键的硅杂胺 (silaamine), 也可以用作催化剂, 例如 2,2,4-三甲基-2-硅杂吗啉 (silamorpholine) 和 1,3-二乙基-氨基甲基-四甲基-二硅氧烷。含氮碱诸如氢氧化四烷基铵, 以及六氢三嗪类也是可以考虑的。通过内酰胺和氮杂内酰胺, 首先形成的内酰胺与具有酸性氢的化合物的缔合体 (associate), 可以大大加速 NCO 基团和 Zerewitinoff 反应活性氢原子之间的反应。

[0093] 如果使用胺作为聚氨酯反应的催化的催化剂, 当然应该注意由胺催化的根据本发明制备的聚醚酯多元醇可能已经含有催化活性胺。然而, 对于本领域技术人员来说, 可以容易地通过合适的系列实验来确定还需要添加的任何胺催化剂的量。

[0094] 也可以进一步使用常规用于此目的的有机金属化合物作为催化剂, 优选有机锡化合物, 诸如有机羧酸的锡 (II) 盐, 例如乙酸锡 (II)、辛酸锡 (II), 乙基己酸锡 (II) 和牛磺酸锡 (II), 和无机酸或有机羧酸的二烷基锡 (IV) 盐, 诸如二乙酸二丁锡、二月桂酸二丁锡、马来酸二丁锡、二乙酸二辛锡和二氯二丁锡的。另外, 也可以使用含硫化合物诸如硫醇二正辛基锡 (US-A 3 645 927)。

[0095] 以特殊的方式催化 NCO 基团的三聚的催化剂, 被用于生产具有高含量的所谓聚 (异氰脲酸酯) 结构 (“PIR 泡沫体”) 的聚氨酯材料。包含相对于 OH 基团显著过量的 NCO 基团的配制剂通常用于生产这种材料。PIR 泡沫体通常以 180-450 的指标生产, 该指标被定义为异氰酸酯基与羟基的比率乘以因子 100。有助于生成 (characterise) 异氰脲酸酯结构体的催化剂是金属盐诸如乙酸钾或乙酸钠、辛酸钠, 和氨基化合物诸如 1,3,5-三 (3-二甲基氨基丙基) 六氢三嗪。

[0096] 基于具有至少两个对异氰酸酯具反应活性的氢原子的化合物的总量, 催化剂或催化剂组合的用量通常约为 0.001-10 重量%, 特别是 0.01-4 重量%。

[0097] 在没有水分和物理或化学作用的发泡剂的情况下, 还可以制备致密性 PUR 材料, 例如 PUR 弹性体或 PUR 浇铸弹性体。

[0098] 在致密或发泡 PUR 材料的制备中, 还可以任选地使用添加剂 5。可以提及的添加剂为, 例如, 诸如乳化剂、泡沫稳定剂、泡孔调节剂、阻燃剂、成核剂、抗氧化剂、稳定剂、润滑剂和脱模剂的表面活性添加剂, 着色剂, 分散助剂和颜料。合适的乳化剂为, 例如蓖麻油磺酸

酯的钠盐或脂肪酸与胺的盐,如油酸二乙胺或硬脂酸二乙醇胺。也可以用作表面活性添加剂的是碱或磺酸诸如十二烷基苯磺酸或二萘基甲烷二磺酸的铵盐、或脂肪酸诸如蓖麻油酸的铵盐、或聚合脂肪酸的铵盐。尤其适合的泡沫稳定剂是聚醚硅氧烷。这些化合物的结构通常使得环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物键合到聚二甲基硅氧烷基团上。这些泡沫稳定剂可以是对异氰酸酯具反应活性或通过末端 OH 基的醚化使其对异氰酸酯是非反应活性的。它们描述于例如 US-A2 834 748, 2 917 480 和 3 629 308 中。这种泡沫稳定剂的一般结构如 G Oertel (ed.) : “Kunststoff-Handbuch”, 卷 VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna 1992, p. 113-115 中所述。根据 DE-A 25 58523, 经由脲基甲酸酯基多次支化的聚硅氧烷-聚亚氧烷基共聚物也是非常有用的。其它有机基聚硅氧烷、乙氧基化烷基酚、乙氧基化脂肪醇和石蜡油, 以及诸如链烷烃、脂肪醇和二甲聚硅氧烷的泡孔调节剂, 也是合适的。为了改善乳化作用、填料的分散、泡孔结构和 / 或其稳定性, 具有聚氧化烯和氟代烷基团作为侧基的低聚聚丙烯酸酯也是合适的。基于 100 重量份的组分 1, 表面活性物质的用量一般为 0.01-5 重量份。还可以添加反应抑制剂, 例如, 酸反应物质诸如盐酸, 或有机酸和酸性卤化物, 以及本身已知的颜料或染料和阻燃剂诸如三-(氯乙基)磷酸酯、磷酸三甲苯基酯或磷酸铵和聚磷酸酯, 和抗老化和气候影响的稳定剂, 以及增塑剂和具有杀真菌和杀细菌作用的物质。根据本发明, 任选地还可使用其它表面活性添加剂和泡沫稳定剂, 以及泡孔调节剂, 反应抑制剂, 稳定剂, 阻燃性物质, 增塑剂, 着色剂和填料, 以及具有杀真菌和杀细菌活性的物质的进一步的例子, 这些添加剂的用法和作用模式的细节如 R. Vieweg, A. H  chtlen (ed.) : “Kunststoff-Handbuch”, 卷 VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, p. 103-113 中所描述的。

[0099] 在 PUR 材料的制备中, 聚异氰酸酯 2 中的异氰酸酯基与组分 1、3、4 和 5 中对异氰酸酯具反应活性氢的比例可以变化很大。该比例通常为 0.7 : 1 至 5 : 1。

[0100] 可以根据文献中描述的方法,例如一锅法或预聚物法,借助于本领域技术人员已知原理的混合设备,制备 PUR 材料。根据本发明的方法生产的尤其有利的高官能度聚醚酯多元醇,可通过使用传统的高压或低压加工设备,以聚异氰酸酯和任选使用的物理发泡剂进行处理,特别是对于用于例如制冷装置或建筑物绝热的刚性聚氨酯绝缘泡沫体。根据本发明的聚醚酯多元醇能够作为独立的组分或作为在先制备的配制剂的组成部分的方式引入到混合的聚集体中。

[0101] 基于所有有用的目的,以上描述的所有文献均通过引用的方式将其全部并入

[0102] 在所示的和所描述的特定结构使本发明具体化的情况下,明显地本领域技术人员能够在不脱离本发明根本思想地情况下得到各种改变和各部分的重新排列,并不意味着将其限定为此处所示的和所描述的特殊形式。

实施例

[0103] 所用的原料：

[0104] 大豆油：

[0105] 大豆油(精炼的,即去除卵磷脂的、中和的、脱色的和蒸汽气提的),得自 Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Munich.

[0106] Irganox® 1076

[0107] 十八烷基-3-(3,5-二-叔-丁基-4-羟基苯基)丙酸酯

[0108] 聚合烷氧化物的制备：

[0109] 将 1190.2g 甘油和 58.8g 的 KOH 水溶液（含有 45 重量%的 KOH）在 60℃ 混入 10 升高压釜中。在 108℃ 下在搅拌（450rpm）下在真空下进行脱水，直到压力达到小于 10mbar。然后在 110℃ 下计量加入 4141.1g 环氧丙烷，并使总压力不超过 3bar。在 110℃ 下经 80 分钟的后续反应时间之后，同样是在 110℃ 下，在真空下充分加热该反应混合物 30 分钟。将反应器中的内容物冷却至 80℃，并加入 550.8g 的 KOH 水溶液（含有 45 重量%的 KOH）。在 110℃ 下在真空下进行脱水，直到压力达到小于 10mbar。该碱性聚合物具有 49.6mg KOH/g 的碱值和 12.6 当量-%的烷氧基化物含量。该烷氧基化物含量应理解为，在聚合烷氧基化物中总的 Zerewitinoff 活泼氢原子中，通过 KOH 的去质子作用除去 Zerewitinoff 活泼氢原子的比例。

[0110] 实施例 A（对比）

[0111] 795g 的 70 重量%的山梨糖醇水溶液和 1046g 蔗糖置于 10 升高压釜中。在 110℃ 搅拌下进行蒸馏脱水，同时缓慢降低压力，直到 10mbar 压力保持达 2 小时。在冷却至 50℃ 后，加入 2127.3g 大豆油和 9g 咪唑。通过施加 5bar 的氮气压力及然后减压至正常压力来用氮气替换空气三次。升高温度至 110℃，在 450rpm 的搅拌下，在 5.65 小时内计量加入 2271g 环氧丙烷。经 2.58 小时的后续反应时间后，将产品在 110℃ 下在真空下彻底加热 0.5 小时；在冷却至 80℃ 后，加入 3g 的 Irganox[®] 1076。产物的 OH 值为 386mg KOH/g，和在 25℃ 下的粘度为 23800mPas。5.1% 的量的所用蔗糖保持未反应。

[0112] 实施例 B（对比）

[0113] 796g 70wt. %的山梨糖醇水溶液和 1048.7g 蔗糖置于 10 升高压釜中。在 110℃ 搅拌下进行蒸馏脱水，同时缓慢降低压力，直到 10mbar 压力保持达 2 小时。在冷却至 50℃ 后，加入 2129.2g 大豆油和 8.95g 咪唑。通过施加 5bar 的氮气压力及然后减压至正常压力来用氮气替换空气三次。升高温度至 110℃，在 450rpm 的搅拌下，5.4 小时内计量加入 1135.3g 环氧丙烷和 1135.5g 环氧乙烷的混合物。经 3.13 小时的后续反应时间后，将产品在 110℃ 真空下完全加热 0.5 小时；在冷却至 80℃ 后，加入 3g 的 Irganox[®] 1076。产物的 OH 值为 400mg KOH/g，在 25℃ 下的粘度为 14560mPas。5.2% 量的所用蔗糖保持未反应。

[0114] 实施例 C（对比）

[0115] 795.8g 70wt. %的山梨糖醇水溶液和 1046.2g 蔗糖置于 10 升高压釜中。在 110℃ 搅拌下进行蒸馏脱水，同时缓慢降低压力，直到 10mbar 压力保持达 2 小时。在冷却至 50℃ 后，加入 2133.9g 的大豆油和 9.1g 的咪唑。通过施加 5bar 的氮气压力及然后减压至正常压力来用氮气替换空气三次。升高温度至 110℃，在 450rpm 的搅拌下，在 13.42 小时内计量加入 2271g 的环氧丙烷。经 3.18 小时的后续反应时间后，将产物在 110℃ 真空下完全加热 0.5 小时；在冷却至 80℃ 后，加入 2.977g 的 Irganox[®] 1076。产物的 OH 值为 407mg KOH/g，在 25℃ 下的粘度为 28620mPas。1.8% 的量的所用蔗糖保持未反应。

[0116] 实施例 D（对比）

[0117] 796.5g 的 70 重量%的山梨糖醇水溶液和 1049.2g 蔗糖置于 10 升高压釜中。在 110℃ 搅拌下进行蒸馏脱水，同时缓慢降低压力，直到 10mbar 压力保持达 2 小时。在冷却至

50℃后,加入 2135.6g 大豆油和 9.1g 咪唑。通过施加 5bar 的氮气压力及然后减压至正常压力用氮气替换空气三次。升高温度至 110℃,在 9.95 小时内计量加入 1137.8g 环氧丙烷,再在 3.35 小时内计量加入 1135.5g 环氧丙烷。搅拌速率为 450rpm。经 1.88 小时的后续反应时间后,将产物在 110℃真空下完全加热 0.5 小时;在冷却至 80℃后,加入 3.005g **Irganox**[®] 1076。产物的 OH 值为 383.5mg KOH/g,在 25℃下的粘度为 19260mPas。5.1%的量的所用蔗糖保持未反应。

[0118] 实施例 E(对比)

[0119] 798.1g 70wt. %的山梨糖醇水溶液和 523.8g 蔗糖置于 10 升高压釜中。在 110℃搅拌下进行蒸馏脱水,同时缓慢降低压力,直到 10mbar 压力保持达 2 小时。在冷却至 50℃后,加入 2135.9g 大豆油和 9g 咪唑。通过施加 5bar 的氮气压力及然后减压至正常压力,来用氮气替换空气三次。升高温度至 110℃,和在 450rpm 的搅拌下,在 5.32 小时内计量加入 880g 环氧丙烷。经 2.05 小时的后续反应时间后,将混合物冷却至 50℃,并加入 523.5g 蔗糖。在再次用氮气替换空气三次后,混合物再次被加热至 110℃,在 450rpm 的搅拌速度下,在 8.38 小时内计量加入 1391g 环氧丙烷。经 2.67 小时的后续反应时间后,将产物在 110℃真空下完全加热 0.5 小时;在冷却至 80℃后,加入 3.024g **Irganox**[®] 1076。产物的 OH 值为 374mg KOH/g,和在 25℃下的粘度为 18090mPas。7.02%的量的所用蔗糖保持未反应。

[0120] 实施例 F(对比)

[0121] 719.8g 70wt. %的山梨糖醇水溶液和 946.7g 蔗糖置于 10 升高压釜中。在 110℃搅拌下进行蒸馏脱水,同时缓慢降低压力,直到 10mbar 压力保持达 2 小时。在冷却至 50℃后,加入 9.0g 咪唑。通过施加 5bar 的氮气压力及减压至正常压力来用氮气替换空气三次。升高温度至 110℃,在 450rpm 的搅拌下,在总计 8.13 小时内计量加入 1135.5g 环氧丙烷。由于在计量加入阶段开始环氧丙烷的吸收差,环氧丙烷的计量加入必须中断两次。经 1.38 小时的后续反应时间后,将混合物冷却至 50℃,加入 2176.2g 大豆油。在关闭反应器之后,通过施加 5bar 的氮气压力及然后减压至正常压力,来用氮气替换空气三次。再次被加热至 110℃后,在 450rpm 的搅拌下,在 6.67 小时内计量加入 1135.5g 环氧丙烷。经 3.82 小时的后续反应时间后,将产物在 110℃真空下完全加热 0.5 小时;在冷却至 80℃后,加入 3.006g **Irganox**[®] 1076。产物的 OH 值为 383.3mg KOH/g,在 25℃下的粘度为 19360mPas。0.02%的量的所用蔗糖保持未反应。反应初始阶段的计量加入、压力和温度曲线如图 1 所示。

[0122] 实施例 G

[0123] 717.5g 70wt. %的山梨糖醇水溶液和 941.7g 蔗糖置于 10 升高压釜中。在 110℃搅拌下进行蒸馏脱水,同时缓慢降低压力,直到 10mbar 压力保持达 2 小时。在冷却至 50℃后,加入 604.6g 实施例 C 中的产物、1917.2g 大豆油和 8.12g 咪唑。通过施加 5bar 的氮气压力及然后减压至正常压力,来用氮气替换空气三次。升高温度至 110℃,在 450rpm 的搅拌下,在 13.37 小时内计量加入 2043.9g 环氧丙烷。经 2.88 小时的后续反应时间后,将产物在 110℃真空下完全加热 0.5 小时;在冷却至 80℃后,加入 3.014g **Irganox**[®] 1076。产物的 OH 值为 375mgKOH/g,在 25℃下的粘度为 21100mPas。0.8%的量的所用蔗糖保持未反应。

[0124] 反应初始阶段的计量加入、压力和温度曲线如图 2 所示。

[0125] 实施例 H

[0126] 717.5g 70wt. %的山梨糖醇水溶液和 941.7g 蔗糖置于 10 升高压釜中。在 110℃ 搅拌下进行蒸馏脱水,同时缓慢降低压力,直到 10mbar 压力保持达 2 小时。在冷却至 50℃ 后,加入 605.6g 实施例 C 中的产物和 8.18g 咪唑。通过施加 5bar 的氮气压力及然后减压至正常压力,来用氮气替换空气三次。升高温度至 110℃,在 450rpm 的搅拌下,在 6.77 小时内计量加入 1022.0g 环氧丙烷。经 1.1 小时的后续反应时间后,将混合物冷却至 50℃,加入 1920.1g 大豆油。在关闭反应器后,通过施加 5bar 的氮气压力及然后减压至正常压力,来用氮气替换空气三次。再次加热至 110℃,在 450rpm 的搅拌下,6.72 小时内计量加入 1021.9g 环氧丙烷。经 2.7 小时的后续反应时间后,将产物在 110℃ 真空下完全加热 0.5 小时;在冷却至 80℃ 后,加入 3.03g **Irganox**[®] 1076。产物的 OH 值为 384mgKOH/g,在 25℃ 下的粘度为 20600mPas。0.02% 的量的所用蔗糖保持未反应。

[0127] 反应初始阶段的计量加入、压力和温度曲线如图 3. a. 和 b. 所示。

[0128] 实施例 I

[0129] 718.8g 70wt. %的山梨糖醇水溶液和 941.9g 蔗糖置于 10 升高压釜中。在 110℃ 搅拌下进行蒸馏脱水,同时缓慢降低压力,直到 10mbar 压力保持达 2 小时。在冷却至 50℃ 后,加入 604.7g 实施例 H 中的产物和 8.13g 咪唑。通过施加 5bar 的氮气压力及然后减压至正常压力,来用氮气替换空气三次。升高温度至 110℃,在 450rpm 的搅拌下,6.6 小时内计量加入 1010.0g 环氧丙烷。经 1.25 小时的后续反应时间后,将混合物冷却至 50℃,加入 1913.9g 大豆油。在关闭反应器后,通过施加 5bar 的氮气压力及然后减压至正常压力,来用氮气替换空气三次。再次加热至 110℃,在 450rpm 的搅拌下,7.05 小时内计量加入 1010.0g 环氧丙烷。经 3 小时的后续反应时间后,将产物在 110℃ 真空下完全加热 0.5 小时;在冷却至 80℃ 后,加入 3.01g **Irganox**[®] 1076。产物的 OH 值为 399mg KOH/g,在 25℃ 下的粘度为 20300mPas。0.05% 的量的所用蔗糖仍然未反应。

[0130] 实施例 K

[0131] 759.2g 70wt. %的山梨糖醇水溶液和 941.8g 蔗糖置于 10 升高压釜中。在 110℃ 搅拌下进行蒸馏脱水,同时缓慢降低压力,直到 10mbar 压力保持达 2 小时。在冷却至 50℃ 后,加入 300.4g 实施例 I 中的产物和 9.02g 咪唑。氮气压力及然后减压至正常压力,来用氮气替换空气三次。升高温度至 110℃,在 450rpm 的搅拌下,6.8 小时内计量加入 1069.2g 环氧丙烷。经 2.47 小时的后续反应时间后,将混合物冷却至 50℃,加入 2028.4g 大豆油。在关闭反应器后,通过施加 5bar 的氮气压力及然后压至正常压力,来用氮气替换空气三次。再次加热至 110℃,在 450rpm 的搅拌下,6.82 小时内计量加入 1069.2g 环氧丙烷。经 2.4 小时的后续反应时间后,将产物在 110℃ 真空下完全加热 0.5 小时;在冷却至 80℃ 后,加入 2.995g **Irganox**[®] 1076。产物的 OH 值为 388.6mg KOH/g,在 25℃ 下的粘度为 19550mPas。0.18% 的量的所用蔗糖仍然未反应。

[0132] 实施例 L

[0133] 758.7g 70wt. %的山梨糖醇水溶液和 996.7g 蔗糖置于 10 升高压釜中。在 110℃ 搅拌下进行蒸馏脱水,同时缓慢降低压力,直到 10mbar 压力保持达 2 小时。在冷却至 50℃ 后,加入 301.2g 实施例 K 中的产物和 9.01g 咪唑。通过施加 5bar 的氮气压力及然后减压

至正常压力,来用氮气替换空气三次。升高温度至 110℃,在 450rpm 的搅拌下,6.53 小时内计量加入 1073.5g 环氧丙烷。经 1.33 小时的后续反应时间后,将混合物冷却至 50℃,加入 2031.4g 大豆油。在关闭反应器后,通过施加 5bar 的氮气压力及然后减压至正常压力,来用氮气替换空气三次。再次加热至 110℃,在 450rpm 的搅拌下,6.55 小时内计量加入 1073.5g 环氧丙烷。经 3.32 小时的后续反应时间后,将产物在 110℃真空下完全加热 0.5 小时;在冷却至 80℃后,加入 3.022g Irganox[®] 1076。产物的 OH 值为 388.0mgKOH/g,在 25℃下的粘度为 20800mPas。所用蔗糖的 0.08%的量仍然未反应。

[0134] 实施例 M(对比)

[0135] 692.5g 70wt. %的山梨糖醇水溶液和 909.6g 蔗糖置于 10 升高压釜中。在 110℃搅拌下进行蒸馏脱水,同时缓慢降低压力,直到 10mbar 压力保持达 2 小时。在冷却至 50℃后,加入 600.3g 实施例 H 中的产物和 181.3g 聚合烷氧基化物。通过施加 5bar 的氮气压力及然后减压至正常压力,来用氮气替换空气三次。升高温度至 110℃,在 450rpm 的搅拌下,4.08 小时内计量加入 987.3g 环氧丙烷。经 2.1 小时的后续反应时间后,将混合物冷却至 50℃,加入 1865.2g 大豆油。在关闭反应器后,通过施加 5bar 的氮气压力及然后减压至正常压力,来用氮气替换空气三次。再次加热至 110℃,在 450rpm 的搅拌下,4.08 小时内计量加入 987.3g 环氧丙烷。经 6.3 小时的后续反应时间后,将产物在 110℃真空下完全加热 0.5 小时;在冷却至 80℃后,移除 296g 粗品,以确定未反应的蔗糖比例。往高压釜的剩余量中加入 19.94g 的 85 重量%的乳酸水溶液,并在 80℃下搅拌 30 分钟。然后加入 2.996g Irganox[®] 1076,同样地在 80℃下搅拌。产物的 OH 值为 380.5mgKOH/g,在 25℃下的粘度为 14500mPas。所用蔗糖的 4.55%的量仍然未反应。检测结果总结在表 1 中。

[0136] 表 1

[0137]

实施例	催化剂*	计量加入环氧丙烷的曲线	未反应蔗糖 [所用蔗糖的%]
A(对比)	IM	平滑	5.1
B(对比)	IM	平滑	5.2
C(对比)	IM	平滑	1.8
D(对比)	IM	平滑	5.1
E(对比)	IM	平滑	7.0
F(对比)	IM	加入必须中断	0.02
G(发明)	IM	平滑	0.8
H(发明)	IM	平滑	0.02

I(发明)	IM	平滑	0.05
K(发明)	IM	平滑	0.18
L(发明)	IM	平滑	0.08
M(对比)	KOH	平滑	4.6

[0138] *IM = 咪唑

[0139] OH值的确定根据 DIN 53240 的说明进行。粘度通过旋转粘度测量仪 (PhysicaMCR 51, 制造商: Anton Paar) 确定。未反应起始物 (蔗糖) 的含量的确定通过在甲苯中溶解代表性样品 (通过在 450rpm 下搅拌移除)、用吸滤器过滤、用丙酮洗涤滤饼、在 80℃ 下干燥滤饼和称重而进行。

[0140] 发泡实施例

[0141] 所用原料:

[0142] 传统多元醇 A:

[0143] 基于环氧丙烷的聚醚多元醇;起始物:蔗糖、乙二醇、丙二醇;OH值:450mgKOH/g;数均官能度:4.7

[0144] 传统多元醇 B:

[0145] 基于环氧丙烷的聚醚多元醇;起始物:邻甲苯二胺, OH值:400mgKOH/g

[0146] 传统多元醇 C:

[0147] 基于环氧丙烷的聚醚多元醇;起始物:乙二胺, OH值:470mgKOH/g

[0148] 传统多元醇 D:

[0149] 基于环氧丙烷的聚醚多元醇;起始化合物:丙二醇, OH值:112mg KOH/g

[0150] 催化剂 1:

[0151] 五甲基二亚丙基二胺

[0152] 催化剂 2:

[0153] N, N- 二甲基环己胺

[0154] Tegostab B **8465[®]**;

[0155] 基于聚醚聚硅氧烷的发泡稳定剂;Degussa Goldschmidt AG, 45127 Essen多元醇组分的制备:

[0156] 根据表 2 中所述的量 (重量份) 混合的多元醇和添加剂。

[0157] 表 2

[0158]

实施例→ 组分↓	1 (对比)	2	3 (对比)
传统多元醇 A	50	-	-
实施例 H 的聚醚酯	-	50	-
EP 1923417 A1 的 实施例 F 的聚醚酯	-	-	50
传统多元醇 B	30	30	30
传统多元醇 C	10	10	10
传统多元醇 D	10	10	10
水	2.2	2.2	2.2
Tegostab B 8465 [®]	1.5	1.5	1.5
催化剂 1	0.5	0.5	0.5
催化剂 2	0.85	0.85	0.85

[0159] 在各种情形下,在 20℃下搅拌表 2 中的 100 重量份的均匀多元醇混合物和环戊烷与异戊烷(环戊烷/异戊烷比例为 7:3)的发泡剂混合物。表 3 中给出了刚好未观察到混浊时发泡剂与多元醇混合物的最大重量比。在发泡剂的溶解度为在 100 份多元醇配制剂中解超过 22 重量份发泡剂的情况下,没有进行更细致的研究。

[0160] 表 3

[0161] 多元醇和发泡剂的混合物的相特性:

[0162]

具有多元醇混合物的发泡剂 混合物的实施例→	1 (对比)	2	3 (对比)
发泡剂仍然可溶时的发泡剂 / 多元醇比率 =	16/100	> 22/100	> 22/100

[0163] 表 2 中的结果显示,当未使用根据本发明或 EP 1923417 A1 制备的多元醇作为配制剂组分时,发泡剂的溶解度明显降低。仅加入少量根据本发明或 EP1923417 A1 制备的聚醚酯就可以获得显著提高的发泡剂溶解度。

[0164] 泡沫体实施例

[0165] 混有 14 重量份发泡剂(环戊烷/异戊烷比例为 7:3)的 100 重量份多元醇与根据表 4 所示量的 Desmodur[®] 44V 20L(Bayer MaterialScience AG;具有 31.5 重量%异氰酸酯含量的聚合 MDI)以 4200rpm 搅拌 6-8 秒。在所有情况中,定义为(异氰酸酯基团摩

尔数 / 异氰酸酯反应性基团摩尔数) $\times 100$ 的指数为 113。在尺寸为 22cm $\times$ 22cm $\times$ 10cm 或 22cm $\times$ 22cm $\times$ 6cm 的铸模中以表 4 中所示的堆积密度填充反应混合物。选择堆积密度比分别测定的最小填充堆积密度高 10%。在 10cm 厚的铸模中制得的泡沫体在停留 4 分钟后, 从铸模中移出, 然后测定其脱模后 30 分钟的后膨胀 (after-swelling)。从 6cm 厚度的铸模中制得的泡沫体中, 获得尺寸为 20cm $\times$ 20cm $\times$ 3cm 的试样, 以确定其导热性。在发泡剂温度 23 $^{\circ}$ C 下测定在制得泡沫体后 2 小时其导热率。

[0166] 表 4

[0167] 配制剂和发泡结果

[0168]

具有多元醇混合物的发泡剂混合物的实施例 $\rightarrow$	1 (对比)	2	3 (对比)
Desmodur® 44 V 20 L [重量份]	139	131	133
填充堆积密度[kg/cm ³]	35.5	35.5	35.4
后膨胀[mm]	1.6	1.6	3.3
导热率[mW/mK]	22.3	22.2	22.2

[0169] 表 4 中的实施例表明, 当使用中含有大量根据本发明的聚醚酯多元醇的多元配制剂时, 则即使在铸模在短的停留时间下, 也能确保成型体的低的后膨胀并获得低的导热率。

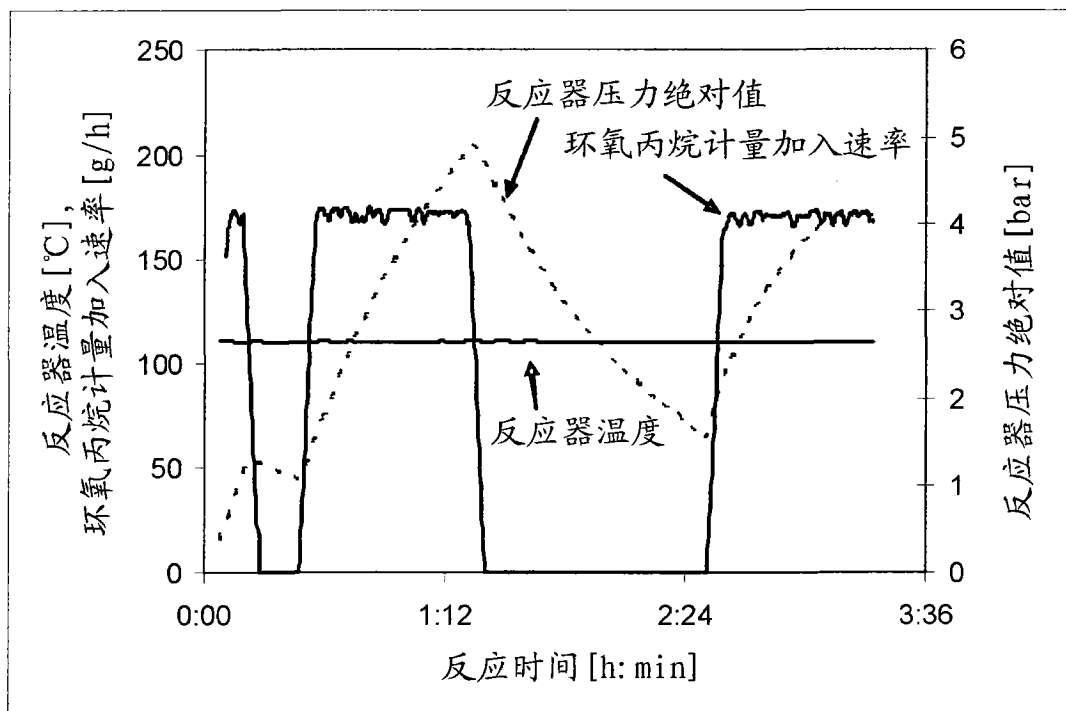


图 1

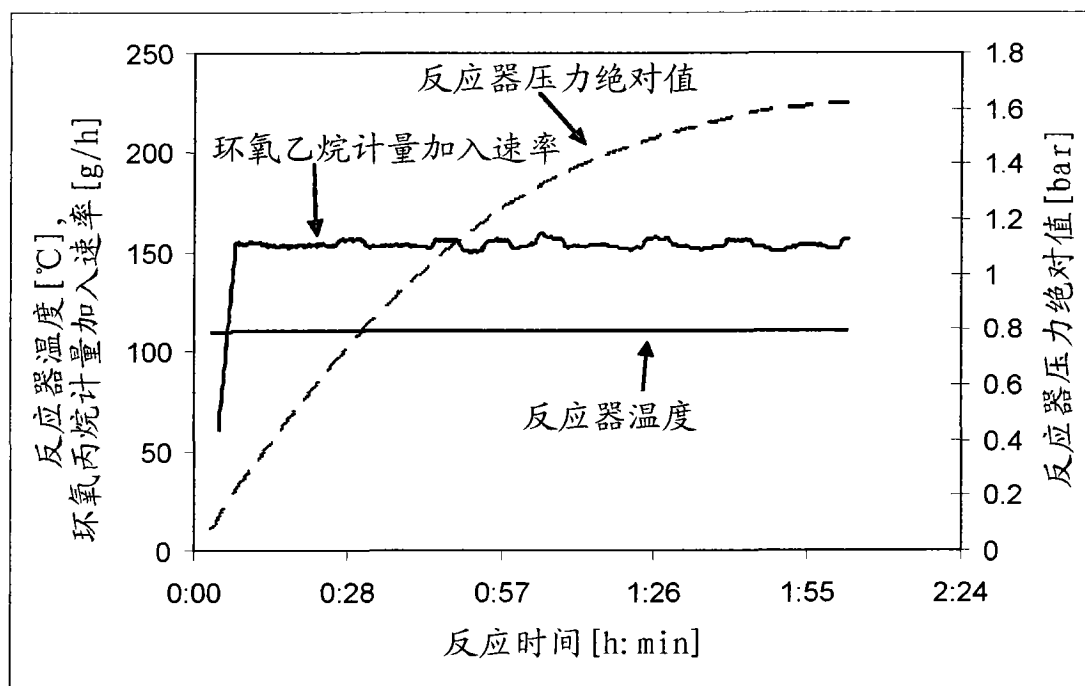


图 2

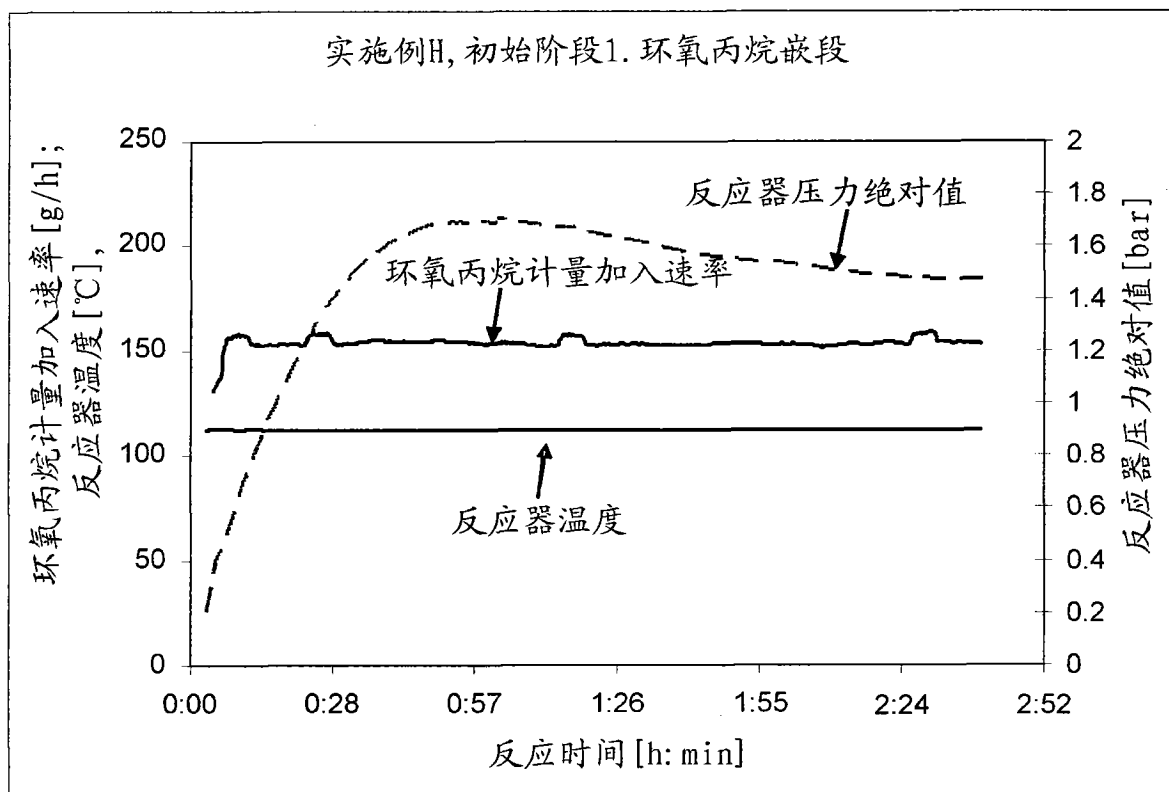


图 3a

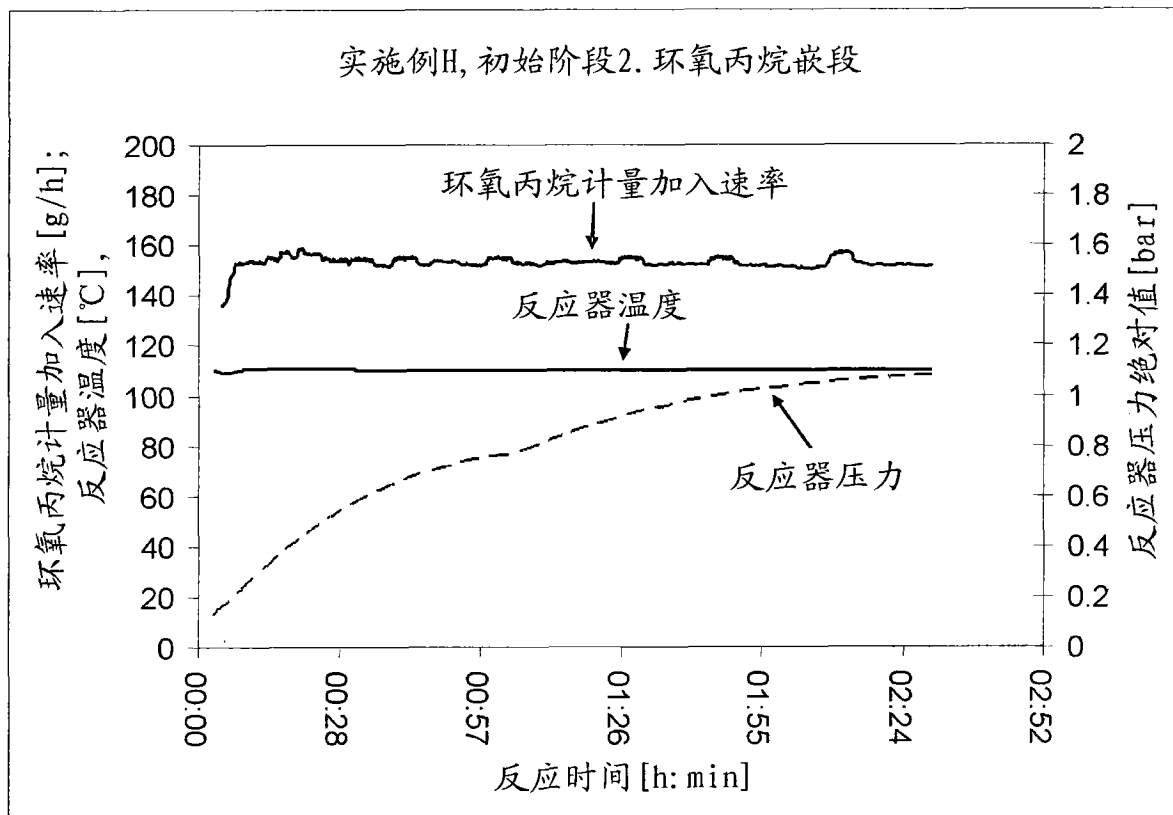


图 3b